

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開  
⑰ 公開特許公報 (A) 昭58—1743

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 51/00  
69/00

識別記号  
101

府内整理番号  
7167—4 J  
7342—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)1月7日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 耐熱性熱可塑性樹脂組成物

成工業株式会社五井工場内

⑤ 特 願 昭56—99255  
出 願 昭56(1981)6月25日

⑦ 発明者 野村好弘

市原市五井南海岸14番地日立化  
成工業株式会社五井工場内

⑧ 発明者 高龜寿  
市原市五井南海岸14番地日立化  
成工業株式会社五井工場内

⑨ 出願人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

⑩ 発明者 岡野泰行  
市原市五井南海岸14番地日立化

⑪ 代理人 弁理士 若林邦彦

明細書

1. 発明の名称

耐熱性熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A) 架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下で、アクリロニトリル10～40重量%，ステレン30～90重量%およびメタクリル酸エチル0～60重量%であつて、全体が100重量%になるように配合される重合性单量体20～70重量部を共重合させて得られる共重合体1～40重量部。

(B) 架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下で、α-メチルステレン40～80重量%，ステレン5～20重量%およびアクリロニトリル10～40重量%であつて、全体が100重量%になるように配合される重合性单量体90～97重量部を共重合させて得られる共重合体8～90重量部並びに

(C) 4～4'ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネート8～90重量部を含有してなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性および成形性のすぐれた耐候性、耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

従来、アクリロニトリル-ポリブタジエン系ゴム-ステレン三元共重合体組成物（ABS樹脂）は、耐衝撃性のすぐれた熱可塑性樹脂として、一般に知られている。しかし、ABS樹脂は、主鎖中に、化学的に不安定な二重結合を多く含有しているため、紫外線などによつて劣化しやすく耐候性に劣つていることも知られている。

このABS樹脂の欠点である耐候性を改良したものとして、主鎖中に二重結合をほとんど含有しないゴム状弹性体、代表的なものとしてアクリル系ゴムを使用したもののが知られており、これらに関する多くの提案がなされている。

特開昭58-1743 (2)

重合する方法を用いても満足な結果は得られない。すなわち、樹脂の流れ性は向上するが、それにともなつて、樹脂の耐熱性自体が低下してしまうからである。また、樹脂の分子量を下げないで流れ性を改良する方法としては、滑剤などを添加する方法があるが、この場合も、耐熱性の低下は避けられない。

また、 $\alpha$ -メチルーステレンを導入すると、衝撃強さが低下する。この低下した衝撃強さを改良するために、ゴム成分の含有量を増加させることが考えられるが、この場合、衝撃強さは向上する反面、流れ性が低下し、耐熱性も低下する傾向を示す。

一方、ポリカーボネートは、耐衝撃性、耐熱性共にすぐれているが、流動性が低く、成形性に難点があつた。この欠点を改良するために、従来、ステレンーアクリロニトリル共重合体、ABS樹脂等を混合することが知られている。これらは、ポリカーボネートと均一に混合されやすく、成形性の改善効果があるか、耐熱性お

しかしながら、これらの方による熱可塑性樹脂には、実用的に見た場合、いくつかの課題があり、種々改良の余地が残されている。その一つは、耐熱性であり、比較的高温において、熱による変形のために寸法安定性が著しく損われる点である。

この耐熱性を改良する試みは、種々なされている。例えば、樹脂組成物の構成成分として、 $\alpha$ -メチルーステレンを導入して耐熱性を改良する方法である。しかし、この方法で製造された樹脂は耐熱性が向上する反面、成形性が著しく悪くなるという欠点があり、実用上発効率が低いといええない。即ち、射出成形において成形温度、成形圧力を高くしても樹脂の流れが低いため金型への充填が困難であり、また、いちじるしく高い温度にさらされると熱分解、熱劣化が生じ、実用上成形温度には制約がある。一方、この樹脂の成形性が劣る欠点を改良するために、分子量を下げる目的で連鎖移動剤を多く使用したり、乳化重合に使用する乳化剤量を減らして

より耐衝撃性を低下させるという欠点があつた。本発明者等は、これらの点に注目し、 $\alpha$ -メチルーステレンを含む共重合体およびポリカーボネート樹脂を用いて、高い耐熱性を付与せん上、さらに成形性および耐衝撃性を高める方法について鋭意研究した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、従来技術では得ることができなかつた高い耐熱性を有すると同時に成形性にすぐれ、耐衝撃性にすぐれ、かつ、耐候性の良好な熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

本発明は、

(A) 架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下で、アクリロニトリル10～40重量%，ステレン30～90重量%およびメタクリル酸エステル0～60重量%であつて、全体が100重量%になるように配合される重合性单量体20～70重量部を共重合させて得られる共重合体1～40重量部。

(B) 架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下で、 $\alpha$ -メチルーステレン40～80重量%，ステレン5～20重量%およびアクリロニトリル10～40重量%であつて、全体が100重量%になるように使用される重合性单量体90～97重量部を共重合させて得られる共重合体8～90重量部並びに

(C) 4・4'-ジオキシジアリルアルカン系ポリカーボネート8～90重量部を含有してなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明において、架橋アクリル系ゴムとは架橋されたアクリル酸アルキルエステル重合体である。

アクリル酸アルキルエステル重合体の製造に使用される单量体としては、アクリル酸- $\gamma$ -ブチルが特に適しているがアクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の炭素数1～13

### 特開昭58-1743(3)

個のアルキル基を有するものはすべて单独あるいは組み合わせて使用できる。单量体中、アクリル酸アルキルエステル以外の单量体（例えば、アクリロニトリル、ステレン、メチルメタクリレート等）が50重量%以下使用されてもよい。このような单量体が多くなる耐衝撃性が低下するので好ましくない。又、このアクリル酸アルキルエステル重合体は、架橋された（交叉結合した）重合体であることが必要であり、交叉結合していないものを使用すると、耐衝撃性が低く外観の悪い成形品しか得られない。このアクリル酸アルキルエステル重合体に交叉結合を導入する為にアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な2個以上の官能基を有する多官能性モノマーを共重合させる。これによりゴム弹性のすぐれた架橋アクリル系ゴムが得られる。この多官能性モノマーとしてはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、トリアクリルホルマール、エチレングリコールジメタクリレート等の多価ビニル化

合物や多価アリル化合物が有効であるが、この中でも特に、トリアリルイソシアヌレートとトリアリルシアヌレートが最もすぐれている。この多官能性モノマーの添加量は、0.5～5重量%が適当であり、0.5重量%未満では充分な架橋度が得られず5重量%を越えると架橋度が過剰で、いずれも充分な耐衝撃性を付与することができない傾向にある。

上記アクリル酸アルキルエステル重合体に交叉結合を導入するには、有機過酸化物により架橋してもよい。

上記アクリル酸アルキルエステル重合体を製造するための重合法としては、特に制限されることなく、公知の方法で製造される。例えば、乳化重合により得られる。

本発明における共重合体(A)は上記架橋アクリル系ゴム30～80重量部の存在下に、

アクリロニトリル	10～40重量%
ステレン	30～90重量%
および	

る。

本発明における共重合体(B)は、上記架橋アクリル系ゴム3～10重量部の存在下に、

α-メチルステレン	40～80重量%
ステレン	5～20重量%
および	

アクリロニトリル 10～40重量%  
を全體が100重量%になるように配合される  
重合性单量体90～97重量部を共重合して得  
られるものである。ここで、架橋アクリル系ゴ  
ム/重合性单量体が重量比で3/97未満であ  
ると本発明に係る樹脂組成物の衝撃強さが低下  
し、10/90を越えると熱変形温度が低下す  
る。また、重合性单量体中、α-メチルステ  
レンが40重量%未満では熱変形温度が低下し、  
80重量%を越えると衝撃強さが低下する。ス  
テレンが5重量%未満では流れ性が低下し、20  
重量%を越えると熱変形温度が低下する。ア  
クリロニトリルが10重量%未満では熱変形温度  
が低下し、40重量%を越えると流れ性が低下

メタクリル酸エステル 0～60重量%  
であつて全體が100重量%になるように配合  
される重合性单量体20～70重量部をグラフ  
ト共重合させて得られる。ここで、架橋アクリ  
ル系ゴム/重合性单量体が重量比で80/20  
を越えると本発明に係る樹脂組成物の熱変形溫  
度が低下し、30/70未満では本発明に係る  
樹脂組成物の衝撃強さが低下する。また、重合  
性单量体中、アクリロニトリルが10重量%未  
満では本発明に係る熱変形温度が低下し、40  
重量%を越えると流れ性が著しく低下すると共  
に樹脂が黄色に着色してくる。また、ステレン  
は流れ性をよくするために使用され、その使用  
範囲はアクリロニトリルに応じて変わる。しか  
し、ステレンが30重量%未満になると流れ性  
が低下するので好ましくない。また、メタクリ  
ル酸エステルが60重量%を越えると耐衝撃性  
が低下し、好ましくない。メタクリル酸エステ  
ルとしては、メチルメタクリレート、ブチルメ  
タクリレート等のアルキルメタクリレートがあ

特開昭58-1743 (4)

法等がある。

本発明において、(A)、(B)および(C)成分は、

(A)が1～40重量部、

(B)が8～90重量部、

および

(C)が8～90重量部、

の割合になるように使用される。ここで(A)成分が少なすぎると衝撃強さが低下し、多すぎると耐熱性が低下する。(B)成分が少なすぎると流れ性が低下し、多すぎると耐衝撃性が低下する。また、(C)成分が少なすぎると衝撃強さおよび耐熱性が低下し、多すぎると流れ性が低下する。

本発明による樹脂組成物の ~~主な特徴は、~~ 必要に応じ少量の他のビニルモノマーを共重合する場合も、また複数種の樹脂には、必要に応じ公知の他のポリマー、滑剤、各種の安定剤、顔料、各種有機及び無機繊維等を含有してもよい。

製造例 1

（樹橋アクリルゴムラテックスの製造例）  
アクリル酸ブチル 8.8 部、トリアリルイソシア

レート 2 部、過硫酸カリウム 1 部、亜硫酸ナトリウム 0.2 部、オレイン酸ナトリウム 2.0 部、脱イオン水 200 部を反応容器に入れ、窒素気流中 60°C で 4 時間重合させ、その後 80°C で 3 時間重合させた。

製造例 2

（共重合体(a)ラテックスの製造例）

アクリロニトリル 1.5 部、ステレン 3.5 部、製造例 1 で得られた樹橋アクリル系ゴムラテックス 5.0 部（固体分で）、キュメンハイドロパーオキサイド 0.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1 部、ロンガリット 0.5 部、脱イオン水 200 部を反応容器に入れ、窒素気流中 60°C で 5 時間重合させた。

製造例 3

（共重合体(b)ラテックスの製造例）

アクリロニトリル 28.5 部、ステレン 9.5 部、α-メチルステレン 5.7 部、t-ドデシルメルカプタン 0.5 部、製造例 1 で得た樹橋アクリル系ゴムラテックス 5 部（固体分で）、ドデシルベンゼ

ンスルホン酸ソーダ 1 部、過硫酸カリウム 0.2 部、脱イオン水 200 部を反応容器に入れ、窒素気流中 60°C で 10 時間重合させた。

実施例 1

共重合体(a)のラテックス 8 部（固体分で）と共重合体(b)のラテックス 4.2 部（固体分で）を混合し、1% 硫酸マグネシウム温水溶液中へ滴下して壊折した後、脱水乾燥した。得られた粉末をポリカーポネット（パンライト L-1250Z 市人化成商商品名）5.0 部を混合後、押出機でペレット化し、物性を測定した。

実施例 2

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーポネットとの混合割合を下記のように行ない。その他は実施例 1 と同じ方法を用いた。

共重合体(a) 1.5 部（固体分で）

共重合体(b) 6.0 部（固体分で）

ポリカーポネット 2.5 部

実施例 3

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーポネットと

の混合割合を下記のように行ない、その他は実施例1と同じ方法を用いた。

共重合体(a)	8部(固形分で)
共重合体(b)	30部(固形分で)
ポリカーボネート	62部

#### 実施例4

共重合体(a)と共重合体(b)とポリカーボネートとの混合割合を下記のように行ない、その他は実施例1と同じ方法を用いた。

共重合体(a)	15部(固形分で)
共重合体(b)	35部(固形分で)
ポリカーボネート	50部

#### 製造例4

##### (共重合体(c)ラテックスの製造例)

製造例1で得た架橋アクリル系ゴムラテックス60部(固形分で)、アクリロニトリル12部、ステレン28部、キュメンハイドロバーオキサイド0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1部、ロンガリット0.5部、脱イオン水200部とした他は製造例4と同じ方法で用いて共重合体(c)

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1.5部
過硫酸カリウム	0.15部
脱イオン水	200部

上記配合で75℃で6時間重合させた。この後、塩析により樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 製造例6

##### (共重合体(e)の製造例)

アクリロニトリル	25.5部
ステレン	8.5部
α-メチルスチレン	5.1部
1-ドデシルメルカプタン	0.5部
架橋アクリル系ゴムラテックス	1.5部(固形分で)
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	1部
過硫酸カリウム	0.2部
脱イオン水	200部

上記配合で、75℃で6時間重合させた。この後、塩析により樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 製造例7 (共重合体(f)・製造例1)

#### 特開昭58-1743(5)

のラテックスを得た。

#### 実施例5

共重合体(a)のラテックスの代わりに共重合体(c)のラテックスを使用し、実施例1と同様にしてペレット化し、物性を測定した。

#### 実施例6

共重合体(b)、共重合体(c)およびポリカーボネートの混合割合を

共重合体(c)	15部(固形分で)
共重合体(b)	60部(固形分で)
ポリカーボネート	25部

とした他は実施例5と同様の方法を用いた。

#### 製造例5

##### (共重合体(d)の製造例)

架橋アクリル系ゴムラテックス	11.75部(固形分で)
アクリロニトリル	26.5部
ステレン	13.35部
α-メチルスチレン	4.85部
1-ドデシルメルカプタン	1.0部

製造例3において、架橋アクリル系ゴムを用いない以外は、製造例3と同様に行なつた。こののち、塩析により、樹脂粉末を得て、分離乾燥した。

#### 比較例1

製造例5で得た共重合体(d)50部とポリカーボネート(パンライトL-1250Z、帝人化成㈱商品名)50部を混合し、押出し機でペレット化し、物性を測定した。

#### 比較例2

製造例6で得た共重合体(e)を共重合体(d)に代えた以外は比較例1と同様にした。

#### 比較例3

製造例7で得た共重合体(f)を共重合体(d)に代えた以外は比較例1と同様にした。

実施例1～6、比較例1～3の諸特性を表1に示す。

表にみられるように本発明に基づく実施例は従来の比較例と較べると、熱変形温度、防水性、耐衝撃性のいずれも高い値を持つバランスのとれた特性を示していることがわかる。

表 1 特性

	熱変形温度 (°C)	流れ性 ( $\times 10^{-1}$ cm/sec)	アイソント衝撃強さ (kg/cm/cm)
実施例 1	120	2.5	10.5
" 2	116	3.0	11.0
" 3	123	2.1	17.3
" 4	121	2.3	13.1
" 5	120	2.7	12.0
" 6	117	3.1	13.3
比較例 1	107	3.2	3.5
" 2	109	0.3	10.2
" 3	113	0.1	3.3
備考	ASTM D-648	高化式フローテスター 荷重 2.0 kg 温度 220°C ノズル 1 mmφ × 2 mm	ASTM D-256

本発明に係る耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性だけでなく、成形性、耐衝撃性、耐候性に優れる。